

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3206661 A1

51 Int. Cl. 3:
B01J 10/00
C 07 C 41/30
C 07 C 43/275

21 Aktenzeichen: P 32 06 661.9
22 Anmeldetag: 25. 2. 82
43 Offenlegungstag: 1. 9. 83

71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Schuster, Hans H., Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Dreher, Hermann, Dipl.-Ing. Dr., 6104
Seeheim-Jugendheim, DE; Hambrecht, Jürgen,
Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg, DE

54 Verfahren zur Vermeidung einer explosiblen Gasphase bei Gas/flüssig-Reaktionen

Verfahren zur Vermeidung einer zusammenhängenden explosionsfähigen Gasphase in einem Gas/Flüssig-Reaktor, bestehend aus einem nach oben abgeschlossenen Hülrohr, in das aus einer oder mehreren, am höchsten Punkt des Reaktors angeordneten Düsen ein oder mehrere, von einem Flüssigkeitspumpkreis gespeiste, nach unten gerichtete Flüssigkeitsstrahlen austreten, dabei eine zu durchdringende Gasphase mitreißen und in die Flüssigkeit eintragen und letztlich zu einer vollständigen Gasdispersion führen, und bei dem vor Inbetriebsetzung des Flüssigkeitsumlaufes der ruhende Reaktor nur soweit mit Reaktionsflüssigkeit gefüllt wird, daß ein dem späteren Gas-hold-up unter Betriebsbedingungen entsprechender Gasraum am Kopf des Reaktors bestehen bleibt, dieser Gasraum mit einem in bezug auf die Reaktion inerten Gas des Druckes p_1 gefüllt wird, und die gasförmige Reaktionskomponente dem Reaktor erst zugeführt wird, wenn unter der Wirkung des oder der Flüssigkeitstreibstrahlen eine Dispersion des inerten Gases derart erfolgt ist, daß eine zusammenhängende Gasphase nicht mehr existiert.
(32 06 661)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vermeidung einer zusammenhängenden explosionsfähigen Gasphase in einem Gas/flüssig-Reaktor, bestehend aus einem nach oben abgeschlossenen Hüllrohr, in das aus einer oder mehreren, am höchsten Punkt des Reaktors angeordneten Düsen ein oder mehrere, von einem Flüssigkeitspumpkreis gespeiste, nach unten gerichtete Flüssigkeitsstrahlen austreten, dabei eine zu durchdringende Gasphase mitreißen und in die Flüssigkeit eintragen und letztlich zu einer vollständigen Gasdispersion führen, dadurch gekennzeichnet, daß vor Inbetriebsetzung des Flüssigkeitsumlaufes der ruhende Reaktor nur soweit mit Reaktionsflüssigkeit gefüllt wird, daß ein dem späteren Gas-hold-up unter Betriebsbedingungen entsprechender Gasraum am Kopf des Reaktors bestehen bleibt, dieser Gasraum mit einem in Bezug auf die Reaktion inerten Gas des Druckes p_1 gefüllt wird, und die gasförmige Reaktionskomponente dem Reaktor erst zugeführt wird, wenn unter der Wirkung des oder der Flüssigkeitstreibstrahlen eine Dispersion des inerten Gases derart erfolgt ist, daß eine zusammenhängende Gasphase nicht mehr existiert.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr des Reaktionsgases auf einen Druck $p_2 > p_1$ begrenzt ist.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas kontinuierlich zugegeben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas inter-
mittierend zugegeben wird.

5. 5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas als
Funktion einer geeigneten Führungsgröße zugegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5,
10 dadurch gekennzeichnet, daß vor Außerbetriebsetzung
des die Gasdispersion bewirkenden Flüssigkeitstreib-
strahls der Partialdruck des Inertgases im Reaktor min-
destens soweit erhöht wird, daß das Reaktionsgas keine
explosible Gasmischung mehr bilden kann, d.h. sein Par-
15 tialdruck außerhalb des Explosionsbereiches liegt.

7. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 6 für die
oxidative Kupplung von Alkylphenolen mit Sauerstoff zu
Polyphenylenoxiden.

20



25

30

35

Verfahren zur Vermeidung einer explosiblen Gasphase
bei Gas/flüssig-Reaktionen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem
5 Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

In der chemischen Technik häufige Reaktionen zwischen Flüs-
sigkeiten und Gasen finden in der Regel in der flüssigen
Phase statt. Der hierbei vorauszusetzende Gas/flüssig-Stoff-
10 austausch erfordert eine genügende Dispergierung des gas-
förmigen Mediums in der Flüssigkeit, um die notwendigen
Austauschflächen zwischen den Phasen zu schaffen. Eine Über-
sicht der für diesen Zweck gebräuchlichen Apparatebauformen
ist beispielsweise in CIT 52 (1980) S. 951-965 gegeben.

15 Der in der Chemietechnik vorwiegend eingesetzte Rührkessel-
Reaktor wird für Gas/flüssig-Reaktionen im Falle größerer
Reaktorvolumina, höherer Drucke und Temperaturen als Reaktortyp
20 gern vermieden. Bei stattdessen üblichen, sogenannten
Submersreaktoren erfolgt der für die Gasdispergierung erfor-
derliche Energieeintrag dann entweder durch Gaskompression
oder durch Flüssigkeitsumlauf mit einer im Außenkreis liegen-
den Umwälzpumpe.

25 Eigenheit aller vorgenannten Reaktortypen ist jedoch eine im
Falle geringer Gaslöslichkeiten und/oder geringer Reaktions-
raten zwischen gasförmigen und flüssigen Reaktanden oberhalb
der Phasentrengrenze im Reaktor sich ausbildende zusammen-
hängende Gasphase.

30 Besonders bei bestimmten Oxidationsreaktionen, bei denen
brennbare organische Medien beispielsweise mit Sauerstoff
oder sauerstoffhaltigen Gasmischungen kontaktiert werden,
ist das Vorhandensein bzw. die Bildung solcher zusammen-
35 hängenden Gasräume von erheblichem Nachteil, wenn nicht aus
„

. 4.

Sicherheitsgründen prohibitiv: Die Gasmischung enthält neben beträchtlichen Mengen Sauerstoff zumeist gleichzeitig Dämpfe des organischen Mediums und führt zu entsprechender Explosions- bzw. Detonationsgefahr.

5

Bekannte Verfahren, z.B. gemäß der DE-OS 1 557 018, können einen Sauerstoff-Durchbruch in Richtung höherer Gasbelastung, d.h. höherer pro Flächeneinheit des Reaktorquerschnitts zugeführter Gasmengen verschieben; eine Garantie

10 für seine Vermeidung bieten sie nicht.

Eine übliche sekundärpräventive Maßnahme zur Vermeidung explosibler Zustände ist - soweit das jeweilige Funktionsprinzip des Reaktors dies zuläßt - die Vermischung der in den 15 zusammenhängenden Gasräumen sich sammelnden explosiblen Gasmischungen mit einem Inertgasstrom in solch einem Mischungsverhältnis, daß damit der Explosionsbereich sicher verlassen wird.

20 Nachteilig ist hierbei, daß wegen der besonders im Falle von Sauerstoff sehr weiten Explosionsbereiche, hohe Anteile des zuzuführenden Inertgases erforderlich sind und mit dem inertgashaltigen Abgas je nach Dampfdruck und Sättigungsgrad zwangsläufig Anteile des organischen Reaktionsmediums ausgeschleust werden. Soweit atmosphärische Immission als Entsorgungsart überhaupt zulässig ist, führt diese Verfahrensweise neben Umweltbelastung zu Wertproduktverlust hinsichtlich des Inertgases und der gasförmigen und flüssigen Reaktanden.

25

30 Enthält weiterhin das flüssige Reaktionsmedium feste Stoffe in gelöster oder suspendierter Form und muß die Ablagerung von festen Anteilen (Verkrustungen etc.) durch Flotation oder Lösungsmittelverarmung infolge Verdunstung in Nähe der 35 Gas/flüssig-Phasentrengrenze vermieden werden, so muß der

„

in den Reaktionsraum eintretende Inertgasstrom vorher in ein Sättigungsgleichgewicht mit dem in der Reaktion verwendeten Lösungsmittel gebracht werden. Die vorerwähnten Abgasverluste werden hierdurch maximiert. Ist andererseits eine derartige Abgasemission unzulässig und müssen die Abgasbestandteile zurückgehalten werden, so sind in der Regel die hierfür erforderlichen Trenn- und Aufarbeitungseinrichtungen wegen des vergleichsweise hohen Inertgasanteils besonders aufwendig.

10 Es stellt sich daher die Aufgabe, eine für die Durchführung von Gas/flüssig-Reaktionen geeignete Verfahrensweise zu entwickeln, die - im wesentlichen abgasfrei - die Bildung einer zusammenhängenden Gasphase im Reaktorbetrieb vermeidet und daher auch dort einsetzbar ist, wo ansonsten aus Art und Mengenverhältnis der Reaktanden mit der Bildung einer explosiblen Gasphase gerechnet werden muß.

15 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Patentansprüche gelöst.

20 Für die Lösung der Aufgabe besonders geeignet ist die Anwendung des bekannten Tauchstrahlprinzips, bei dem ein scharfer abwärts gerichteter Flüssigkeitsstrahl durch die Gasphase hindurch auf eine Flüssigkeitsoberfläche trifft, diese durchbricht und in das Flüssigkeitsvolumen eindringt (plunging jet). Für eine kurze Eintauchtiefe ist dabei der Flüssigkeitsstrahl von einem Mantel aus mitgerissenem Gas umhüllt. Der mit weiterer Eintauchtiefe erfolgende Zusammenbruch der Gashülle führt zur intensiven Bildung feinster, sogenannter Primärblasen ($< 0,5 \text{ mm } \varnothing$), die sich konusförmig in Strahlrichtung ausbreiten. Infolge des Impulsaustausches zwischen Hochgeschwindigkeits-Zweiphasenstrahl und umgebender Flüssigkeit wird diese nach den Gesetzen der Freistrahlausbreitung zunehmend in die Zweiphasenregion eingeschleppt. Die Ab-

. 6 .

nahme der Strahlgeschwindigkeit und die Koaleszenz von Primärblasen führt zur Bildung größerer Sekundärblasen (ca. 2 - 3 mm Ø im System Wasser/Luft), die nur solange der Abwärtsbewegung des Strahls folgen bis ihr Auftrieb 5 die Reibungskräfte des nach unten gerichteten Geschwindigkeitsfeldes übersteigt. Die dann seitlich aus dem Strahlbereich entweichenden Sekundärblasen beschleunigen nach dem sog. Mammupumpen-(gas/lift)-Prinzip zusätzlich die im strahlfernen Bereich nach oben gerichtete Flüssigkeitsbewegung und bewirken einen verstärkten Flüssigkeitsumlauf.

Wird das Tauchstrahlprinzip in einem oben geschlossenen, Gas/Flüssigkeit-gefüllten Behälter angewandt, in den der Flüssigkeitsstrahl am höchsten Punkt eintritt und werden 15 Gasvolumenanteile und Treibstrahlbedingungen so gewählt, daß der Gaseintrag des Treibstrahls die Abscheidegeschwindigkeit der aus der Flüssigkeit austretenden Sekundärblasen des Gases übersteigt, so verschwindet nach kurzer Zeit der ursprünglich vorhandene Flüssigkeitstrennspiegel im Behälter: In der Flüssigkeit aufsteigende Sekundärblasen des 20 Gases werden vom Treibstrahl erneut erfaßt und unter Zer teilung nach unten in das System eingetragen. Im Gleichgewicht liegt die gesamte Gasphase in dispergierter Form als sogenannter Gas hold-up vor, d.h. eine ursprünglich zusam 25 menhängende Gasphase existiert nicht mehr.

Bei Reaktanden-Kombinationen, die zur Bildung explosibler Gasmischungen führen können, ist jedoch aus sicherheits-technischen Gründen die Existenz zusammenhängender, ex-30 plosionsgefährdeter Gasräume in jedem Zeitpunkt des Reaktorbetriebes zu vermeiden, d.h. auch bis zum Erreichen oder nach Verlassen des vorstehend beschriebenen hydrodynamischen Gleichgewichts vollkommender Gasdispersion können solche nicht toleriert werden.

. 7 .

Erfindungsgemäß wurde daher eine Tauchstrahleinrichtung der bekannten, vorstehend beschriebenen Art (US 2,128,311) mit konzentrischem Leitrohr (DE-OS 2,645,780) und am höchsten Punkt des geschlossenen Reaktionsbehälters ange-

5 ordnetem Treibstrahleintritt mit einem in Bezug auf die Reaktanden inerten Gas gespült. Danach wurde der Reaktor bis auf einen dem beabsichtigten, nach den Regeln der Technik zu wählenden Gas hold-up (vgl. Ger. Chem. Eng. 2 (1979) 224 ff.) entsprechenden Volumenanteil mit flüssigem Reak-

10 tionsmedium gefüllt und im inertengefüllten Gasraum über der Flüssigkeit, gegebenenfalls durch Nachdrücken weiteren Inertgases, ein Druck p_1 eingestellt. Mit nachfolgender In- betriebsetzung des Flüssigkeitsumlaufes wird durch den Düsenstrahl eine Dispergierung des Inertgases bewirkt. Erst wenn

15 die vollständige Dispergierung des Inertgasanteils eingetreten ist, d.h. der Tauchstrahlreaktor sich hydrodynamisch in einem Gleichgewicht befindet, wird mit dem Eintrag des gasförmigen Reaktanden begonnen. Der Ort der Zugabe ist dabei unkritisch und liegt zweckmäßig entweder im unteren

20 äußeren Ringraum oder im Bereich der Strahldüse.

Für den Reaktorbetrieb ist es vorteilhaft, den Druck des gasförmigen Reaktanden auf einen vorgegebenen Druck p_2 ($p_2 > p_1$) zu begrenzen, wobei p_2 über die Reaktionsdauer

25 entweder konstant oder Funktion einer geeigneten Führungsgröße, z.B. Reaktionszeit, Umsatz, Umsatz- bzw. Reaktions- enthalpierate etc. sein kann.

Das Abfahren des laufenden Reaktors kann unter Vermeiden

30 einer zusammenhängenden explosiven Gasphase dadurch erfolgen, daß ggf. mit weiterem an geeigneter Stelle, beispielsweise am Reaktorkopf zuzuführendem Inertgas der Druck im Reaktor auf einen Wert p_3 so eingestellt wird, daß damit die aus den jeweiligen Größen p_1 , p_2 jederzeit bekannte

35 Gaszusammensetzung im Reaktor sicher aus dem Explosionsbe-

.8.

reich geführt wird. Bei reinem Sauerstoff als gasförmigem Reaktanden ist dies für die meisten Kohlenwasserstoffe erfüllt, wenn $p_3 > 10 (p_2 - p_1)$. Eine nach Unterbrechung des Flüssigkeitstreibstrahls sich bildende zusammenhängende Gas-
5 phase ist mangels Explosibilität unbedenklich; mit ihrer Entspannung ist das Abfahren des Reaktors beendet.

Mit der erfundungsgemäßen Reaktorbetriebsweise besteht in der Druckinertisierung auch im akuten Störungsfall eine zuverlässige Sicherheitsmaßnahme mit dem Vorteil, nach Beseitigung der Störung (z.B. Treibstrahlausfall) den Reaktor ohne Wertproduktverlust erneut starten zu können. Voraussetzung hierfür ist lediglich die vorherige Entspannung des inertisierten Gasinhalts auf einen Druck $\approx p_1$.
10

15 Zur Systemüberwachung und gegebenenfalls Aktivierung der Sicherheitseinrichtungen können mittelbare (Flüssigkeitsströmung, Druckdifferenz an Treibstrahldüse, elektrisch/mechanischer Ausfall der Flüssigkeitsumwälzpumpe) und unmittelbare Größen (Dichteänderungen, Gaskonzentration am Reaktorkopf etc.) in mehr oder wenig redundanter Kombination herangezogen werden. Der erforderliche Überwachungsaufwand ist gegenüber der sogenannten Abgasfahrweise eher geringer, da bei den erfundungsgemäßen Verfahren von einer weitgehenden 20 Homogenität des Reaktorinhalts ausgegangen werden kann, einer Bedingung, die bei Abgasbetrieb bekanntlich nicht gewährleistet ist.
25

30 Mit der Erfindung erzielte Vorteile bestehen insbesondere darin, daß

35 - das hydrodynamische Starten des Reaktors nicht mit sicherheitstechnisch bedenklichem gasförmigem Reaktanden (z.B. Sauerstoff), sondern mit einem Inertgas erfolgt. Bei der Reaktion eventuell eingesetzter Kataly-

.9.

✓ sator kann dem System von vornherein zugegeben werden und liegt bei Reaktionsbeginn (z.B. O_2 -Zufuhr) im Reaktor in homogener Verteilung vor.

5 - zeitweilig hohe Reaktionsraten nicht, wie bei alleiniger Anwesenheit mengenstrommäßig begrenzter gasförmiger Reaktanden zu deren unter Umständen völligem Verbrauch und damit Zusammenbruch des inneren Reaktorumlaufs führen können, sondern bei der erfindungsgemäßen 10 Verfahrensweise das Reaktionsgas dem System mit der Geschwindigkeit und zu dem Zeitpunkt zugeführt werden kann, wie dies reaktionschemisch oder -technisch am vorteilhaftesten ist. Selbst völlige Unterbrechung der Reaktionsgasversorgung bei hoher Umsatzrate ist unbedenklich; der Reaktordruck sinkt dann bei Aufrechterhaltung der Gas-Dispergierung kontrolliert bis auf den Anfangsdruck p_1 des Inertgas hold-ups ab. Im Betriebszustand pendelt der Reaktor zwischen p_1 ([Reaktionsgas] = min.) und zulässigem Druck p_2 ([Reaktionsgas] = max.), 15 d.h. sowohl pulsierende Reaktionsgaszufuhr (z.B. aus Gründen begrenzter Wärmeübertragungskapazität) als auch kontinuierliche, verbrauchsentsprechende Gaszufuhr 20 sind möglich.

25 - über das in weiten Grenzen frei zu wählende Druckverhältnis p_1/p_2 die Inert-/Reaktionsgas-Zusammensetzung eingestellt und den gewünschten Reaktionsbedingungen angepaßt werden kann.

30 - die Inertgaspufferung im Reaktor in einfacher Weise einen sogenannten Hydrospeicher ohne die Gefahr unkontrollierter Segregation (Gas/flüssig, flüssig/fest) 35 ersetzt und ein zusätzlicher, auch sicherheitstechnisch interessanter Freiheitsgrad für den Reaktorbetrieb erhalten wird.

.10.

mit der Inertgaspufferung im Reaktor ein umweltfreundlicher, emissionsarmer Betrieb auch für solche Gas/flüssig-Reaktionen möglich wird, die ansonsten wegen der Bildung explosibler Gasmischungen einen inertisierten Abgasbetrieb erfordern, der ohne kostspielige Rückgewinnungseinrichtungen zusätzlich zu entsprechenden Wertproduktverlusten führt.

Das folgende Beispiel einer oxidativen Kupplung eines Alkylphenols mit reinem Sauerstoff zu Polyphenylenoxid (PPO) soll die Erfindung erläutern. In gleicher Weise können selbstverständlich auch andere Gas/flüssig-Reaktionen mit gasförmigen Oxidantien durchgeführt werden, die ansonsten zur Bildung explosibler Gasmischungen neigen.

15

Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bezieht sich, so weit nicht anders angegeben, auf Angaben in Gewichtsteilen.

Beispiel

20

In einem in Figur 1 schematisch dargestellten Reaktionsapparat der in nachfolgender Tabelle aufgelisteten Hauptdimensionen, bestehend aus einem oben und unten mit gewölbtem Boden verschlossenen zylindrischen Teil 1, aus dem am tiefsten Punkt über einen außenliegenden, mit einer Flüssigpumpe 2 und einem Wärmetauscher 3 versehenen Umwälzkreis Flüssigkeit abgezogen, diese am obersten Punkt des Reaktors über eine Düse 4 in abwärts gerichtetem Strahl zurückgeführt und in einem konzentrisch zum Flüssigkeitsstrahl angeordnetem Leitrohr 5 auf den flüssigen Reaktorinhalt trifft und an einer Umlenkplatte 6 umgelenkt wird, wurde bei ruhendem Flüssigkeitsumlauf in den mit Stickstoffgas gefüllten Reaktor bei geöffneter Gaspendedelleitung folgende Reaktionsmischung eingefüllt: Zu einer gerührten Vorlage von 1,82 Teilen Cu-(I)-Bromid, 21,8 Teilen Di-n-Butylamin und 2 Tei-

-

. M.

Teilen 2,6-Dimethylphenol (= DMP) wurde bei 20°C unter Stickstoff eine Lösung von 204 Teilen DMP in 1645 Teilen Toluol gegeben.

5 Von dieser Mischung wurde soviel in den Reaktor gegeben, daß ein N_2 -gefüllter Gasraum 8 entsprechend 10 % des Reaktorgesamtvolumens bestehen blieb. Beim Verschließen des befüllten Reaktors herrschte am Kopf ein Druck $p_1 = 1$ bar (abs.). Nach Inbetriebsetzung der Flüssigkeitsumwälzpumpe 2 wurde deren Drehzahl so geregelt, daß an der Strahldüse 4 eine Druckdifferenz von ca. 2,5 bar (abs) sich einstellte. Sobald unter der Wirkung des Flüssigkeitstreibstrahls eine vollständige Dispersion des am Reaktorkopf befindlichen Stickstoffgases erreicht war, d.h. keine zusammenhängende Gasphase mehr existierte, was nach wenigen Sekunden der Fall war, wurde Sauerstoffgas entweder in den äußeren Ringraum 7 am unteren Ende des Leitrohres 5 oder am Kopf des Reaktors im Bereich der Strahldüse 7' so zugegeben, daß die Reaktorinnentemperatur einen Wert von $T = 30^\circ C$ nicht überschreitet und der Reaktorinnendruck p_2 am Kopf maximal 2 bar (abs) betrug.

Nach 90 Minuten wurde die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und der Druck im Reaktor mit Stickstoff auf 10 bar (abs) erhöht. Nach Unterbrechung des Flüssigkeitsumlaufs wurde der Reaktor über eine Gaspendedelleitung entspannt und die polymere Reaktionslösung mit der etwa 3-fachen Menge eines Nichtlösers, z.B. Methanol versetzt. Das sich als Niederschlag abscheidende Polyphenylenoxid hatte nach dem Abtrennen und Trocknen eine Intrinsik-Viskosität von 0,55 dl/g, gemessen in Chloroform bei 30°C.

BASF Aktiengesellschaft

- 16 -

O.Z. 0050/35755

.12.

Tabelle

Geometrische Dimensionen des Reaktionsapparates

5	Gesamtvolumen, l	11.2
	Durchmesser D des zyl. Teils, mm	108
	Länge des zylindr. Teils	8.3 D
	Durchmesser des inneren Leitrohres	0.40 D
	Länge des inneren Leitrohres	6.5 D
10	Düsen-Durchmesser	0.04 D
	Abstand Düsenmund/Oberkante Leitrohr	0.45 D

Zeichn.

15

20

25

30

35

Nummer:

3206661

Int. Cl. 3:

B01J 10/00

Anmeldetag:

25. Februar 1982

Offenlegungstag:

1. September 1983

- 13 -

